

CARBON MATERIAL AND ITS MANUFACTURE AND FIELD EMISSION TYPE COLD CATHODE BY USING IT

Publication number: JP2000215788

Publication date: 2000-08-04

Inventor: TAKEMURA HISASHI; YAMAMOTO HIROCHIKA; BABA KAZUHIRO; YOSHIKI MASAYUKI

Applicant: NIPPON ELECTRIC CO

Classification:

- international: H01J9/02; C01B31/02; C23C16/27; C23C16/511; C30B29/04; H01J1/304; H01J9/02; C01B31/00; C23C16/26; C23C16/50; C30B29/04; H01J1/30; (IPC1-7): H01J1/304; C01B31/02; C23C16/27; C30B29/04; H01J9/02

- european:

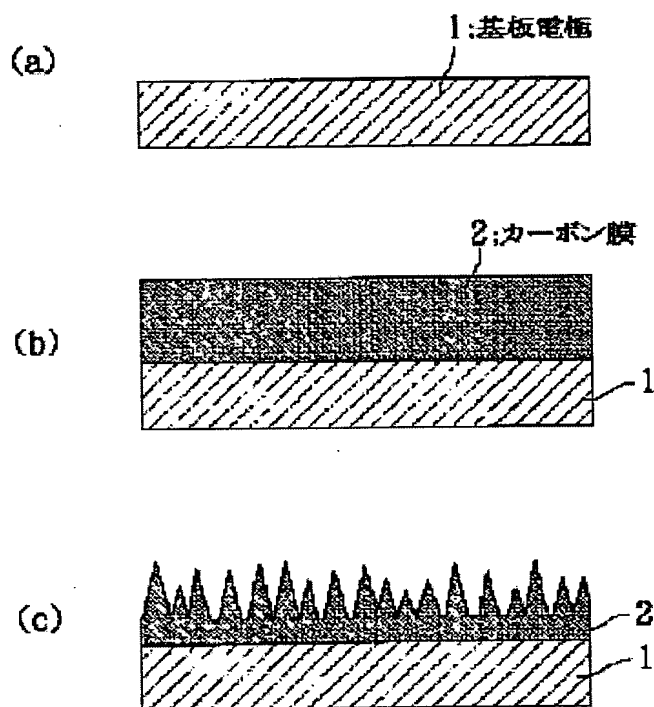
Application number: JP19990347955 19991031

Priority number(s): JP19990347955 19991031; JP19980346538 19981119

Report a data error here

Abstract of JP2000215788

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a device capable of realizing a high emission current characteristic by forming a sharp-shaped emitter and by forming precisely plural emitters, in a field emission type cold cathode having emitters comprising a carbon film, and its manufacturing method. **SOLUTION:** This field emission type cold cathode, having an emitter formed from carbon material, has plural projections of a needle-shaped carbon film 2 on a substrate electrode 1. Hereby the field emission type cold cathode having a high current characteristic can be obtained. The field emission type cold cathode having the emitter comprising the needle-shaped and densely formed carbon can be formed easily by executing an ECR plasma treatment in hydrogen gas on the carbon film 2 formed on the substrate electrode 1.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-215788

(P2000-215788A)

(43) 公開日 平成12年8月4日 (2000.8.4)

(51) IntCl. ⁷	識別記号	F I	テマ-ト* (参考)
H 0 1 J 1/304		H 0 1 J 1/30	F
C 0 1 B 31/02	1 0 1	C 0 1 B 31/02	1 0 1 Z
C 2 3 C 16/27		C 2 3 C 16/27	
C 3 0 B 29/04		C 3 0 B 29/04	V
H 0 1 J 9/02		H 0 1 J 9/02	B

審査請求 有 請求項の数25 書面 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平11-347955

(22) 出願日 平成11年10月31日 (1999. 10. 31)

(31) 優先権主張番号 特願平11-999999

(32) 優先日 平成10年11月19日 (1998. 11. 19)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004237
日本電気株式会社
東京都港区芝五丁目7番1号

(72) 発明者 武村 久
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72) 発明者 山本 博規
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(74) 代理人 100099830
弁理士 西村 征生

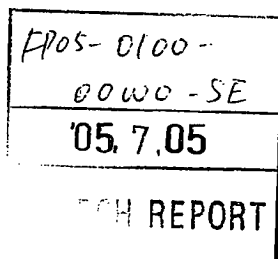
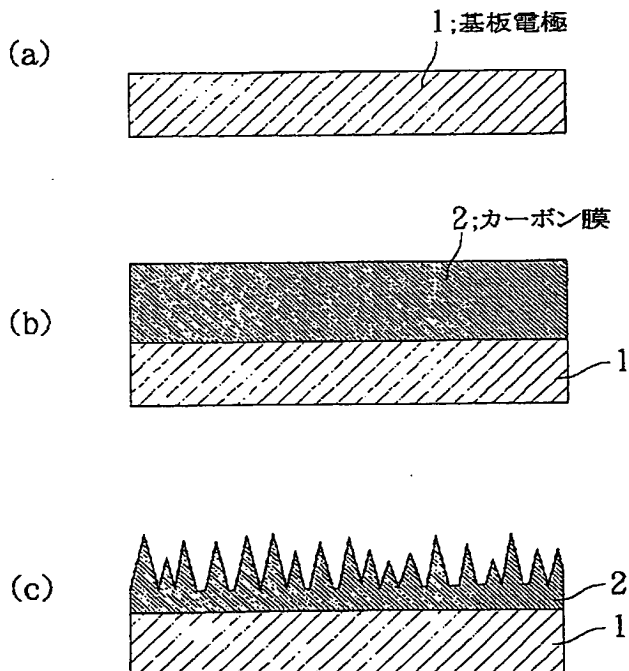
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カーボン材料とその製造方法、及びそれを用いた電界放出型冷陰極

(57) 【要約】

【課題】 カーボン膜より成るエミッタを有する電界放出型冷陰極において、先鋭な形状のエミッタを形成し、なおかつ複数のエミッタを細密に形成し高エミッション電流特性を実現できる装置と製造方法を提供する。

【解決手段】 開示される電界放出型冷陰極は、カーボン材料をエミッタとして形成される電界放出型冷陰極であって、基板電極上に複数の針状のカーボン膜の突起を有することを特徴とする。これにより、高電流特性を有する電界放出型冷陰極を提供できる。また、基板電極上に形成されたカーボン膜に水素ガス中でECRプラズマ処理を行うことにより、容易に針状で密に形成されたカーボンより成るエミッタを有する電界放出型冷陰極を形成できる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 カーボン膜の表面が炭素よりなる針状の突起構造で覆われていることを特徴とするカーボン材料。

【請求項2】 カーボン膜の表面が炭素よりなる針状の突起構造で、かつその針状表面がアモルファスカーボン膜で覆われていることを特徴とするカーボン材料。

【請求項3】 カーボン膜の表面が炭素よりなる針状の突起構造で、かつその針状表面がsp²構造を含む導電性膜で覆われていることを特徴とするカーボン材料。

【請求項4】 請求項1に記載のカーボン材料をエミッタとして有することを特徴とする電界放出型冷陰極。

【請求項5】 前記カーボン膜がsp²構造とsp³構造とが複合された構造であることを特徴とする請求項4記載の電界放出型冷陰極。

【請求項6】 前記カーボン膜の少なくとも下層にsp³構造が形成されていることを特徴とする請求項4又は5に記載の電界放出型冷陰極。

【請求項7】 基板電極の表面に設けられた炭素よりなる針状の突起構造をエミッタとして有することを特徴とする電界放出型冷陰極。

【請求項8】 前記針状の突起構造の少なくとも先端部がsp³構造であることを特徴とする請求項4、5又は7記載の電界放出型冷陰極。

【請求項9】 前記sp³構造の曲率が1～100nmであることを特徴とする請求項8記載の電界放出型冷陰極。

【請求項10】 前記針状の突起構造が円錐状あるいは角錐状の形状で、高さが10nm～1μmであることを特徴とする請求項4～9のいずれかに1に記載の電界放出型冷陰極。

【請求項11】 請求項2又は3に記載のカーボン材料をエミッタとして有することを特徴とする電界放出型冷陰極。

【請求項12】 前記カーボン材料がダイヤモンドであることを特徴とする請求項11記載の電界放出型冷陰極。

【請求項13】 前記カーボン材料がダイヤモンドライクカーボンであることを特徴とする請求項11記載の電界放出型冷陰極。

【請求項14】 前記カーボン材料の針状構造が、下部基板電極まで到達していることを特徴とする請求項11記載の電界放出型冷陰極。

【請求項15】 前記導電性膜の厚さが略10nm以下であることを特徴とする請求項11記載の電界放出型冷陰極。

【請求項16】 前記導電性膜の抵抗率が略10⁵Ωcm以下であることを特徴とする請求項12記載の電界放出型冷陰極。

【請求項17】 カーボン膜を水素ガス中でプラズマ処

理することによりカーボン膜表面に針状のカーボン膜を形成する工程を有することを特徴とするカーボン材料の製造方法。

【請求項18】 前記水素ガス中でプラズマ処理する工程の前あるいは後に酸素ガス中でプラズマ処理を行う工程を有することを特徴とするカーボン材料の製造方法。

【請求項19】 前記プラズマ処理で前記カーボン膜をエッチングすることにより針状のカーボン膜を形成する工程を有することを特徴とする請求項17又は18記載のカーボン材料の製造方法。

【請求項20】 前記カーボン膜中あるいは表面にエッチング速度の異なる材料を形成する工程を有することを特徴とする請求項19記載のカーボン材料の製造方法。

【請求項21】 前記カーボン膜をsp²構造とsp³構造とが混在するように形成する工程を有することを特徴とする請求項20記載のカーボン材料の製造方法。

【請求項22】 前記プラズマ処理をECRプラズマで行うことを特徴とする請求項17～21のいずれか1に記載のカーボン材料の製造方法。

【請求項23】 前記ECRプラズマ処理をECR装置基板にバイアスを印加して行うことを特徴とする請求項22記載のカーボン材料の製造方法。

【請求項24】 請求項17～21のいずれか1に記載のカーボン材料の製造方法によってエミッタとなる針状の突起構造を形成する工程を有することを特徴とする電界放出型冷陰極の製造方法。

【請求項25】 基板電極上にカーボン膜を設け、前記カーボン膜を水素ガス中でプラズマ処理することにより基板電極表面に針状のカーボン膜を形成する工程を有することを特徴とする電界放出型冷陰極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、カーボン材料及び電界放出型冷陰極に関し、詳しくは、特に電子を放出するエミッタを有する電界放出型冷陰極に関し、さらにはカーボン膜を用いたエミッタを有する電界放出型冷陰極において針状構造を形成する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 電界放出型冷陰極はエミッタに電界をかけることにより、真空中に電子を放出することができる熱カソードに代わる電子銃として、近年ディスプレイ応用等で注目されている。特に微小な形状を有するコーン形状のエミッタやエミッタとしてダイヤモンドを用いる方法が注目されている。微小なコーン形状を有するエミッタは半導体素子の微細加工技術の進展によりミクロン以下の加工が可能になったことにより、容易に微小電子源を形成することが可能となったことによる。また、ダイヤモンドは硬度が高いこと、化学的に安定で有ること、さらには伝導体表面のエネルギー準位が真空のエネルギー準位よりも低くなる負の電子親和力といった電子

放出素子としては有利な特性も有している。負の電子親和力の特性を有しているとダイヤモンドの伝導体に電子が供給され、ダイヤモンド表面に電子が到達すると電子が真空中に放出させることが可能となる利点が発生する。

【0003】そこで、これまでもエミッタ材料としてダイヤモンドを利用する技術が提案されてきている。例えばコーン型に形成された微小電子源の表面にダイヤモンドやダイヤモンドライクカーボンといったカーボン膜を薄くコーティングする方法がある。これはコーン型の電界放出型冷陰極にCVD (Chemical Vapor Deposition) 法等によりコーン先端にダイヤモンド薄膜を堆積する工程を追加するだけで形成できる利点がある。また、ダイヤモンド膜自体をエッチングする手法も報告されており、これは例えば特開平6-132254号公報に開示されている。

【0004】この方法はダイヤモンド膜の表面にアルミニウム等のマスク材を形成しアルゴンガスと酸素ガスとの混合ガスを用いてダイヤモンド膜を選択的にプラズマエッチングする手法である。この方法によると、マスク材とダイヤモンドとの選択比を多くとることが可能となりダイヤモンドの微細加工性が高くなる利点がある。なお、この手法においてダイヤモンドを酸素ガスでプラズマエッチングを行うと、マスク材との選択比はさらに大きくなるがダイヤモンド表面の平坦性が悪くなり10～50nmの柱状構造が形成されることが報告されている。

【0005】さらには、特開平9-265892号公報に開示されている突起状のエミッタ先端にダイヤモンドを形成する方法がある。

【0006】図9は従来例の電界放出型冷陰極及びその製造工程を示す模式的断面図である。図9(e)に示すように、例えばシリコン基板よりなる基板電極21上に例えばシリコンよりなる突起状の導電性材料28が形成され、その先端にダイヤモンド26が形成された構造となっている。作成方法を工程順に説明する。まず、図9(a)に示すように、シリコンよりなる基板電極21に気相成長法によりダイヤモンド膜26を形成する。次に図9(b)に示すように、ダイヤモンドを加工するマスクとなるアルミニウム層27を真空蒸着法で形成する。次に図9(c)に示すように、フォトリソグラフィ法によりレジストを例えば5ミクロンの径で20ミクロン間隔の所望のパターンに加工し、それをマスクとしてアルミニウム層27をパターニングする。次に図9(d)に示すように、アルミニウム層27をマスクとして、酸素ガスをを用いた反応性イオンエッチングによりダイヤモンド26をパターニングする。次に図9(e)に示すように、アルミニウム層27を除去した後、ダイヤモンド26をマスクとして、基板電極21を反応性イオンエッチングによりエッチングし突起構造の導電性材料28を形

成する。以上により、突起構造の導電性材料28上にダイヤモンド26が形成されたエミッタを有する電界放出型冷陰極が形成できる。この方法ではダイヤモンド26をエミッタの先端にのみ形成し突起構造はエッチングの容易な導電性材料28で形成するために加工が容易である。

【0007】また、他の方法としてはアプライド・フィジックス・レターズ (Applied Physics Letters) Volume 73, Number 15, 1998年, 2119～2121頁に開示されている、選択成長したグラファイトのナノファイバーを形成するものがある。これはニッケルよりなる基板に窒素とアセチレンガス中でプラズマアシストCVD法を行うことにより基板よりファイバー状のグラファイトが成長するものである。この方法では、30から100nmのナノファイバーが形成されることが報告されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】図9に示した従来技術の第1の問題点は、コーン型のエミッタを形成した後にダイヤモンド等のカーボン膜をコーティングする方法ではエミッタ先端の曲率半径が大きくなり電子放出に不利になることである。一般に電界放出特性はエミッタ材料の先端曲率半径と仕事関数に大きく依存する。従って、ダイヤモンド等エミッションしやすい材料をコーン形状のエミッタ表面にコーティングしたとしても先端曲率半径はコーティング膜厚分だけ大きくなる。その結果、コーティング材料によりエミッションしやすくなったとしても、先端曲率半径が大きくなり必ずしも特性が大きく向上しない可能性があった。

【0009】図9に示した従来技術の第2の問題点は、ダイヤモンドのエッチングガスに酸素ガスを主に用いていることによりダイヤモンド表面が酸素終端されやすくなることである。酸素ガスはダイヤモンドに対してエッチングレートは高く、アルミニウム等のマスク材に対して選択比が高い利点がある。しかしながら、ダイヤモンドのエッチングに酸素ガスを使用すると、ダイヤモンド表面が酸素により終端された構造とすることにより、水素終端されたときに得られる負の電子親和力の特性が得られなくなりエミッションが劣化する課題があった。さらには、水素終端されているとダイヤモンドの表面電導性が高くなりエミッションに寄与する電子をエミッタ先端に供給することが容易であったが、酸素終端されていると導電性の低いダイヤモンドのバルクを通して電子をエミッタ先端に供給することになり、ダイヤモンドだけでエミッタを形成した場合、高エミッション電流を得るには不利であった。

【0010】図9に示した従来技術の第3の問題点は、主なエッチングガスとして酸素ガスをを用いダイヤモンドを加工する場合マスク材との選択比が高く得られる反面、柱状の構造になり突起状のエミッタ先端に電界が

かりにくくなることである。前述のようにエミッション特性はエミッタ先端の曲率半径に大きく依存するために先鋭な先端曲率半径の小さい形状とすることがエミッション特性向上には有利である。しかし、酸素を用いたエッチングの場合は柱状構造となるため、先端は平坦な形状となりエミッションには不利な形状となっていた。

【0011】図9に示した従来技術の第4の問題点は、エミッタ形状を比較的容易に形成できる材料で突起状のエミッタを形成し先端にダイヤモンドを形成する方法は、先端のダイヤモンドの形状がダイヤモンドを形成するフォトリソグラフィで決まり、先端の微細化とエミッタ間距離の縮小が困難なことである。一般にフォトリソグラフィを用いた場合、サブミクロン程度の径とパターンニング間距離が限界と考えられる。従って、先端曲率半径はコーン型の微小エミッタで形成されている10nm程度よりも10倍以上大きい曲率半径しか得られずエミッションには不利である。さらに、エミッタ数が多いほどエミッションは得られやすいが、エミッタ間距離も限界があるため、エミッタ数を増やすことによるエミッション向上にも限界がある。

【0012】さらに、前記文献に示されている従来技術の第5の問題点は、ナノファイバーを形成する方法では形成された針状のエミッタはグラファイトのファイバーになるために、膜質がグラファイト的な膜に限定されることとなり、ダイヤモンドで得られる負の電子親和力の特性が得られないことがあることである。また形状がファイバー構造に限定されるために先端の直径も最低では30nm程度が得られているものの、60~70nmの直径が主であり先端の微細化に限界がある。

【0013】この発明の目的はダイヤモンド等のカーボン膜よりなるエミッタを先鋭に多数個形成できエミッションポイント、エミッション特性を向上させ低電圧で高電流のエミッションが得られる電界放出冷陰極を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】この発明は、カーボン膜の表面が炭素よりなる針状の突起構造で覆われていることを特徴とするカーボン材料及びそれを用いた電界放出型冷陰極である。

【0015】また、このようなカーボン材料は、カーボン膜を水素ガス中でプラズマ処理することによりカーボン膜表面に針状のカーボン膜を形成することによって得られる。ここで、プラズマ処理で前記カーボン膜をエッチングすることにより針状のカーボン膜を形成してもよく、その際、カーボン膜中あるいは表面にエッチング速度の異なる材料を形成することで所望の形状を得ることができる。エッチング速度の異なる材料としてはsp2構造とsp3構造が混在するカーボン膜が考えられる。

【0016】この発明によれば、カーボン膜よりなるエミッタを複数の先端が先鋭な針状形状とすることによ

り、エミッタ先端への電界強度が高くなり、かつ、エミッションポイントが多く形成することができるために、エミッション電流が低電圧で高電流値が得られる高性能な電界放出型冷陰極を提供できる。

【0017】また、この発明の構成において、エミッション性の高いダイヤモンド膜つまりsp3構造のカーボン膜と導電性の高いグラファイト膜つまりsp2構造のカーボン膜が複合化されたカーボン膜をエミッタ材料として用いることにより導電性が高くかつエミッション特性も高い電界放出型冷陰極を提供できる。この構成においてエミッタ先端をsp3構造のカーボン膜を配置することにより、エミッション特性はさらに高くすることができる。

【0018】また、この発明によればカーボン膜を水素中でプラズマ処理を行うことにより、容易に先鋭な針状のエミッタを同時に複数個形成することが可能となる電界放出型冷陰極の製造方法を提供できる。

【0019】また、この発明の製造方法において、カーボン膜中あるいは表面に水素プラズマの際にエッチング速度の異なる材料を混在させることにより、カーボン膜がエッチングされる際に、エッチング速度の遅い材料がマスクとなり自己整合的に針状のエミッタを形成することが可能となる。

【0020】そこで、カーボン膜成膜時に水素プラズマ処理でエッチングされる速度の速いsp2構造のカーボンとエッチング速度の遅いカーボン膜を同時に形成することにより同じ成膜装置でカーボン膜の形成とエミッタ形成のマスク材を形成することが可能となる。さらにはエミッション特性の高いsp3構造のカーボンがエミッタ先端に自己整合的に形成できるために、エミッション特性の向上も同時に実現することが可能となる。

【0021】また、水素プラズマ処理をECR (Electron Cyclotron Resonance) プラズマで行うことにより高いプラズマ性を得ることが可能となり、容易に先鋭な針状のエミッタを形成することが可能となる。

【0022】また、水素プラズマ処理により、針状のエミッタ表面をアモルファスカーボン膜、あるいは好ましくはsp2構造のカーボンよりなる導電性膜で覆うことにより、導電性の高い電界放出型冷陰極を形成できる。

【0023】また、針状のエミッタを下部基板電極まで到達する構造とすることにより、より導電性の高い電界放出型冷陰極を形成できる。

【0024】

【発明の実施の形態】次に、この発明の実施の形態について図面を参照して説明する。図1はこの発明の第1の実施の形態の電界放出型冷陰極及びその製造方法を示した模式的断面図である。この発明の第1の実施の形態は図1(c)に示すように、導電性のカソード電極となる基板電極1上に上面が先鋭な針状の突起構造で覆われた

カーボン膜2が形成された構成となっている。針状の突起構造は数nmから200nmの底面の幅を有する円錐状または角錐状の形状であり高さは略10nmから1μmである、底面の幅と同等のピッチで配置されている。このように先端が先鋭な針状のカーボン膜よりなるエミッタが緻密に存在する構成とすることにより、エミッタの先端の先鋭度が高いことから個々のエミッタから得られる電流量が大きくなり、さらにエミッタが密に配置され個数が多いことから得られるエミッション電流量は大きくなる。さらにカーボン膜としてsp³性の高い膜を用いることによりダイヤモンドの特性が得られエミッション特性はさらに改善される。個々で表面を水素終端させた構造とすることにより、ダイヤモンド表面での電気伝導は向上しエミッション電流はさらに得られ易くなる。

【0025】次に、製造方法について説明する。図1(a)において、基板電極1として例えばn型のシリコン基板を用意する。この例ではシリコン基板であるが、これに限ったものではなく例えばディスプレイ応用ではガラス基板上に形成された金属による基板電極でも良

い。

【0026】次に、図1(b)に示すように、基板電極1上にカーボン膜2を略5μm熱フィラメントCVD法により堆積する。カーボン膜の形成条件の一例は、粒径略1μmのダイヤモンドパウダーで基板電極1上にスクラッチ処理を行い基板電極表面にダイヤモンドパウダーを付着させ、その後熱フィラメントCVDのチャンバー内で略 1.33×10^{-4} Pa (Pascal) (略 10^{-6} Torr) まで排気し、例えばメタン/水素を略5 sccm (Standard cubic centimeter per minute) / 略500 sccmの流量で流し、略 2.66×10^3 Pa (略20 Torr) で成膜する。このときのフィラメント温度は略2200℃で基板温度は略800℃である。これにより多結晶のsp³性の高いカーボン膜が形成されていることがラマン評価よりわかっている。なお、本実施例では成膜前にスクラッチ処理によりダイヤモンドパウダーを基板電極に付着させたが、他の方法で付着させてもいいし付着させることなく成膜してもかまわない。さらには今回熱フィラメントCVDで成膜したが、他の方法、例えばマイクロ波プラズマCVD法や直流アーク法、燃焼炎法により形成してもかまわない。

【0027】次に図1(c)に示すように水素を略40 sccm導入し略0.0133~0.133 Pa (略 10^{-4} ~ 10^{-3} Torr) の圧力下でECRイオン源に略850から900Gの磁場と略2.5GHzのマイクロ波を印加したECRプラズマを略500W出力で発生させた処理を行う。それによりカーボン膜の表面状態は針状の構造が密に形成される。これはECRプラズマ処理によりカーボン膜の構造、あるいは表面のデポジシ

ョン物、あるいはプラズマ処理中の再成長物がプラズマ処理によりカーボン膜をエッチングする際のマスク材となる、あるいはカーボン膜の面方位や多結晶構造のグレインでのエッチングレートの違いにより局所的に形状が変わる現象が単独或いは複合的に生じることによって針状構造となっている。

【0028】なお、この発明では材質によらずエッチングレートのあるアルゴンガスが主成分のエッチングではないので、マスク材が急速にエッチング除去されることはないのでアスペクト比の高い突起が形成できる利点がある。また、選択比が高い酸素ガスを主成分としていないため、針状ではなく柱状の構造となることもなく、エッチング速度も酸素ほど高くないので針状構造が形成される前にカーボン膜がエッチング除去されることもない。図10にエッチング後のカーボン膜の写真を示す。

【0029】次に、この発明の第2の実施の形態について説明する。図2はこの発明の第2の実施の形態の電界放出型冷陰極及びその製造工程を示す模式的断面図である。この発明の第2の形態は図2(c)に示すように、導電性のカソード電極となる基板電極1上に上面が突起構造で覆われたカーボン膜2が形成され、そのカーボン膜2の先端にsp³構造のカーボン3が先鋭な形状で形成されている構成となっている。突起構造は数nmから200nmの底面の幅を有する円錐状または角錐状の形状であり高さは略10nmから1μmである。このように、針状構造の先端をsp³構造のカーボン膜とすることによりダイヤモンド的なエミッション特性を得ることができる。このsp³構造のカーボン3の曲率は略100nm以下、望ましくは略10nm程度である。これは針状のエミッタのエミッション特性は先端曲率半径に大きく依存するためである。さらにカーボン膜2をsp²構造とすると低抵抗のグラファイト的な特性が得られ、sp³構造のダイヤモンドでカーボン膜全体を形成するよりもエミッションポイントとなる針状構造先端への電流供給に有利となる。

【0030】次に第2の実施の形態の製造工程を説明する。図2(a)は例えばシリコン基板よりなる基板電極1上にカーボン膜2を略5μm厚に例えば熱フィラメントCVD法により形成する。次に図2(b)に示すように粒状のsp³構造のカーボン3をカーボン膜2表面に例えばダイヤモンドのスクラッチにより形成する。その後、図2(c)に示すように、水素ガスを用いたECRプラズマ処理によりsp³構造のカーボン3をマスクとしてカーボン膜2をエッチングする。この工程においてカーボン膜2をsp²構造を有するグラファイト膜とすることにより、表面のsp³構造のカーボン膜との選択比が適度に得られカーボン膜2が深さ方向にエッチングされると同時にマスクのsp³構造のカーボン膜3もエッチングされ小さくなっていくことにより針状の形状がかつ先端にsp³構造のカーボン3が残る形状が得られ

る。

【0031】なお、この方法においてさらにECRプラズマ処理を長くすることにより先端のsp3構造のカーボン3が除去することもできる。これにより第1の実施の形態の電界放出型冷陰極も形成することができる。以上述べたように、本実施例では容易に高さが揃った針状のエミッタの先端をエミッション特性の高いsp3構造のダイヤモンドを選択的に形成することが可能となる。なお、本実施例ではスクラッチ処理によりsp3構造のカーボン膜3を形成した例を示したが、これに限るもの

ではなく、それに代わり、例えば熱フィラメントCVD法で基板温度を略600℃としてカーボン膜2表面にカーボン膜を形成するとsp2とsp3構造の混在したカーボン膜が形成される。この膜中のsp3構造のカーボンをマスクとして用いることもできる。この方法では、成膜条件によりsp3構造のカーボンの粒径を制御することが可能であり、スクラッチで行うよりも微小な径の制御が可能である。また、カーボン膜2と連続して形成することもできるため、工程を簡略化することが可能となる利点もある。

【0032】次に、この発明の第3の実施の形態について説明する。図3はこの発明の第3の実施の形態の電界放出型冷陰極及びその製造工程を示す模式的断面図である。この発明の第3の形態は図3(c)に示すように、導電性のカソード電極となる基板電極1上に上面が突起構造で覆われ膜中にsp3構造のカーボン3を含有するカーボン膜2が形成されている構成となっている。さらには図のようにエミッタとなる針状の突起の先端をsp3構造のカーボン3を配置しても良い。突起構造は数nmから200nmの底面の幅を有する円錐状或いは角錐状の形状であり高さは略10nmから1μmである、底面の幅と同等のピッチで配置されている。このカーボン膜2は電子を放出するカソード材料であり、このカーボン膜2はsp2構造のカーボン2aとsp3構造のカーボン3とから構成されている。カーボン膜2はsp2構造2aを主にした構造とした方がよい。このように、sp2構造を主構造としたカーボン膜2が形成されることにより低抵抗のエミッション電流供給に有利な針状構造の突起を形成することができる。さらには針状構造の先端をsp3構造のカーボン膜とすることによりダイヤモンド的なエミッション特性を得ることができる。

【0033】次に第3の実施の形態の製造工程を説明する。図3(a)は例えばシリコン基板よりなる基板電極1上にsp3構造のカーボン3を含有し、sp3構造のカーボンよりも水素プラズマ処理工程でのエッチング速度の速い例えばsp2構造が主成分のカーボン膜2を略5μm厚に例えば熱フィラメントCVD法により形成する。次に図3(b)~(c)に示すように、水素ガスを用いたECRプラズマ処理によりカーボン膜2をエッチングする。ECRプラズマ処理を行う途中形状は図3

(b)に示すように、カーボン膜2がエッチングされて行くが、膜中のsp3構造のカーボン3が露出するとエッチング速度が遅いためマスクとなりそこから針状の突起構造が形成される。選択比が適度に得られるようにECRプラズマ条件或いは膜特性を設定するとカーボン膜2が深さ方向にエッチングされると同時にマスクのsp3構造のカーボン3もエッチングされ小さくなっていくことにより針状の形状でかつ先端にsp3構造のカーボン膜3が残る形状が得られる。さらにECRプラズマ処理を行うと図3(c)に示すように、カーボン膜2の膜深くに形成されたsp3構造のカーボン3が露出し、これが新たなマスクとなり針状の突起が形成される。これにより高さは異なるが針状突起は面内にくまなく形成されるようになる。

【0034】なお、この方法においてさらにECRプラズマ処理を長くすることにより先端のsp3構造のカーボン膜3を除去することもできる。また、酸素プラズマ処理を追加することにより、針状の突起構造の高さを調整することができる。なお、カーボン膜中のsp3構造のカーボン3の粒径は、エミッタ先端の径を決めるために最終的に略10nm以下となるようにするのが望ましい。アスペクト比が略10以上の針状の突起構造を形成しようとするとき選択比が略10程度必要となる。この場合等方的にECRプラズマ処理でsp3構造のカーボン3がエッチングされるとすると粒径はエミッタ先端径の選択比倍必要となる。従って、略100nm程度であることが望ましい。

【0035】この方法では、カーボン膜2を成膜する際に膜中に針状の突起を形成するマスクとなるsp3構造のカーボン3を同時に形成でき工程が簡略化できる利点がある。さらには、膜中のsp3構造のカーボン3をマスクとして使用するために自己整合的に針状の突起つまりエミッタの先端にエミッション特性の高いsp3構造のカーボン膜3を配置することが可能である。さらにはカーボン膜2の深さ方向に針状の突起を形成するマスクとなるsp3構造のカーボン3が配置された構造となっているために、針状突起の間にも針状突起が形成される構造となり針状の突起の面内密度を大きく向上させることが可能となる。

【0036】次に、この発明の第4の実施の形態について説明する。図4はこの発明の第4の実施の形態の断面図である。図4に示すように、導電性のカソード電極となる基板電極1上に上面が例えば高さが略1μm程度の突起構造で覆われたカーボン膜2が形成され、例えば略800nm厚の酸化膜より成る絶縁膜4を介して、略200nm厚の金属膜より成るゲート電極5が形成された構成となっている。なお、この例ではエミッタとなる針状の突起を有するカーボン膜3の構成はこの発明の第1の実施の形態で示してあるが、これに限ったものではなくこの発明の第2あるいは第3の実施の形態のエミッタ

10

20

30

40

50

を使用してもかまわない。この発明の第4の実施の形態のエミッタ近傍にゲート電極5を配置した構成となっており、低電圧でエミッタ先端に所望の電界をかけることが可能であり、容易に高エミッション特性を得ることが可能となる。

【0037】次に、この発明の第5の実施の形態について説明する。図5(d)はこの発明の第5の実施の形態を示す電界放出型冷陰極素子の断面図である。基板電極1は冷陰極材料堆積時に基体となる物質であり、下部電極を兼ねている。この基板電極1は半導体物質、あるいは導体であれば何でもよく、例としてSi、Mo、Fe、Ni、Pt等があげられる。またガラスのような絶縁基板上に金属膜を貼り付けたり、蒸着、堆積させたものを基板電極として用いてもよい。冷陰極材料となるカーボン膜2は電子放出を起こす材料である。またこのカーボン膜2の表面は針状の突起構造をしている。表面電導膜9はsp²を含むカーボン膜であり、カーボン膜2と比較して電導性が高くその厚みは略10nm以下、表面の抵抗率は略10⁵Ωcm以下である。表面電導膜9は電子供給の経路の一部であるためその抵抗が低い方が好ましく、略10⁵Ωcm以下であることが好ましい。絶縁膜4はカーボン膜2とゲート電極5を電気的に分離する絶縁材料であり主に酸化膜等で形成される。ゲート電極5はカーボン膜2により電子を引き出すための電極であり、金属薄膜で構成される。

【0038】図5はこの発明の第5の実施の形態の製造工程を示す断面図である。図5(a)に示すように、基板電極1にはn型シリコン基板電極を用いた。次に図5(b)に示すように、この基板電極1上にCVD法にてカーボン膜2として多結晶ダイヤモンドを基板電極1上に成膜し、このときの膜厚を略5μmとした。その後、図5(c)に示すように、カーボン膜2の表面を水素プラズマにさらした。この水素プラズマ処理はECRにより発生させた。この際CVD多結晶ダイヤモンド膜内に存在する不純物や微小欠陥部分が選択的にエッチングされ針状の突起構造となる。この方法では冷陰極材料自体を加工するのにリソグラフィ工程は必要としない。またエッチング過程において水素プラズマ処理がカーボン膜2にダメージを与えるため、カーボン膜2の表面、及び針状の突起構造の表面にはアモルファスカーボン膜、あ

るいは好ましくはsp²構造を含む炭素膜からなる表面電導膜9が形成される。次に、図5(d)に示すように、絶縁膜4とゲート電極5となる金属膜を堆積させた後、リソグラフィ工程によって、絶縁膜4とゲート電極5を任意の形状に加工する。本実施例では水素プラズマ処理のみにより針状の突起構造を形成したが、予め酸素プラズマ処理を行った後に水素プラズマ処理を行っても構わない。酸素プラズマ処理を行うことにより、カーボン膜2の膜厚を薄くし針状の突起構造を水素プラズマ処理により形成できるために、容易に基板電極2から針状の突起構造を形成することができる利点がある。カーボン膜2を水素プラズマ処理によって針状の突起構造とした後、絶縁膜4とゲート電極5を形成したが、先に絶縁膜4とゲート電極5を形成した後、水素プラズマ処理によってカーボン膜9を針状の突起構造に加工しても問題はない。また、本実施例では絶縁膜4下のカーボン膜2を針状の形状のまま形成した例を示したが、図4に示すように絶縁膜4下のカーボン膜2の針状形状を予め酸素プラズマエッチング等の方法で除去し平坦化してから絶縁膜4を形成しても構わない。

【0039】次に、この発明の第5の実施の形態の電界放出型冷陰極素子の動作について、図5(d)を用いて詳細に説明する。本実施例の電界放出型冷陰極素子を動作させるためには基板電極1に負バイアスあるいはゲート電極5に正バイアスを印加する。すると表面が針状の突起構造となったカーボン膜2の先端部には電界集中が発生するため、基板電極1あるいはゲート電極5に印加する電圧を低くすることが可能となる。以下の表1に、水素プラズマ処理前のas-grown状態のダイヤモンド膜(サンプル1)、水素プラズマ処理によって表面が針状の突起構造を持ちその表面がsp²構造を含むダイヤモンド膜で覆われたダイヤモンド膜(サンプル2)、このsp²構造を含むカーボン膜を酸化剤、あるいは酸素プラズマ処理で取り去ったダイヤモンド膜(サンプル3)の各閾値電界強度を示す。このときの判定電流密度は10μA/cm²である。表1の結果から、サンプル2の閾値電界強度が最も高く、電界電子放出特性が改善されていることが判明した。

【0040】

【表1】

	サンプル1	サンプル2	サンプル3
閾値電界強度	120V/μm	1V/μm	7V/μm

【0041】次に、この発明の第6の実施の形態について説明する。図6(d)はこの発明の第6の実施の形態を示す電界放出型冷陰極素子の断面図である。基板電極1は下部電極である。この基板電極1は半導体物質、あるいは導体であれば何でもよく、例としてSi、Mo、Fe、Ni、Pt等があげられる。カーボン膜2は電子

を放出するカソード材料であり、好ましくはsp³構造をしたカーボンを含有している。またこのカーボン膜2の表面は針状の突起構造をしている。表面電導膜9はアモルファスカーボン膜、あるいは好ましくはsp²構造を含むカーボン膜であり、カーボン膜2と比較して電導性が高くその厚みは略10nm以下、表面の抵抗率は略

10⁵ Ω cm以下である。表面電導膜9は電子供給の経路の一部であるためその抵抗が低い方が好ましく、略10⁵ Ω cm以下であることが好ましい。絶縁膜4はカーボン膜2とゲート電極5を電氣的に分離する絶縁材料であり主に酸化膜等で形成される。ゲート電極5はカーボン膜2により電子を引き出すための電極であり、金属薄膜で構成される。支持基板10は電界放出型冷陰極素子の基体となる部分で、ガラス、プラスチック、セラミック材料等の絶縁材料で形成される。

【0042】図6はこの発明の第6の実施の形態の製造工程を示す断面図である。図6(a)は基板電極1にM10 oを使用し、この基板電極1上にCVD法により冷陰極材料として例えば多結晶ダイヤモンドを含むカーボン膜2を成膜する。このときカーボン膜2の膜厚を略5 μmとした。次に、絶縁膜4となる酸化膜とゲート電極5となる金属膜を堆積させる。次に図6(b)に示すように、リソグラフィ工程によって、絶縁膜4とゲート電極5を任意の形状に加工する。その後、図6(c)に示すように、カーボン膜2の表面を水素プラズマにさらした。この際CVD多結晶ダイヤモンド膜内に存在する不純物や微小欠陥部分が選択的にエッチングされ針状の突起構造となる。このとき針状の突起構造がカーボン膜2の表面から基板電極1の表面に達するような構造とする。オーバーエッチングにより基板電極1の表面の一部をエッチングされたような構造としても差し支えない。またエッチング過程において水素プラズマ処理条件をカーボン膜2にダメージを与える条件とすることにより、カーボン膜2の表面、及び針状の突起構造の表面にはアモルファスカーボン膜、あるいは好ましくはsp²構造を含む炭素膜からなる表面電導膜9が形成される。本実施例ではカーボン膜2上に絶縁膜4とゲート電極5とを形成した後、カーボン膜2を水素プラズマ処理によって針状の突起構造を形成したが、予めカーボン膜2を水素プラズマ処理によって針状の突起構造とした後に、絶縁膜4とゲート電極5とを形成しても問題はない。最後に、図6(d)に示すように、支持基体となる支持基板10を、基板電極1の裏面に張り合わせて形成する。

【0043】次に、この発明の第6の実施の形態の電界放出型冷陰極素子の動作について、図6(d)を用いて詳細に説明する。本実施例の電界放出型冷陰極素子を動作させるためには基板電極1に負バイアスあるいはゲート電極5に正バイアスを印加する。すると表面が針状の突起構造となったカーボン膜2の先端部には電界集中が発生し、かつ針状突起部分が基板電極1に到達しているため、基板からの電子の供給が容易となり、基板電極1あるいはゲート電極5に印加する電圧を低くすることが可能となる。

【0044】次に、この発明の第7の実施の形態について説明する。図7(d)はこの発明の第7の実施の形態を示す電界放出型冷陰極素子の断面図である。基板電極

1は冷陰極材料堆積時に基体となる物質であり、下部電極を兼ねている。この基板電極1は半導体物質、あるいは導体であれば何でもよく、例としてSi、Mo、Fe、Ni、Pt等があげられる。またガラスのような絶縁基板上に金属膜を貼り付けたり、蒸着、堆積させたものを基板電極として用いてもよい。冷陰極材料となるカーボン膜2は電子放出を起こす材料である。このカーボン膜2は電子を放出するカソード材料であり、このカーボン膜2はsp²構造のカーボン2aとsp³構造のカーボンとから構成されている。またこのカーボン膜2の表面は針状の突起構造をしている。表面電導膜9はアモルファスカーボン膜、あるいは好ましくはsp²構造を含むカーボン膜であり、カーボン膜2と比較して電導性が高くその厚みは略10 nm以下、表面の抵抗率は略10⁵ Ω cm以下である。表面電導膜9は電子供給の経路の一部であるためその抵抗が低い方が好ましく、略10⁵ Ω cm以下であることが好ましい。絶縁膜4はカーボン膜2とゲート電極5を電氣的に分離する絶縁材料であり主に酸化膜等で形成される。ゲート電極5はカーボン膜2により電子を引き出すための電極であり、金属薄膜で構成される。

【0045】図7はこの発明の第7の実施の形態の製造工程を示す断面図である。図7(a)に示すように、基板電極1にはn型シリコン基板を用いた。次に、図7(b)に示すように、この基板電極1上にCVD法、又はスパッタ法によりカーボン膜2を成膜する。本実施例ではダイヤモンドライクカーボン膜を基板電極1上に冷陰極材料のカーボン膜2として成膜し、このときの膜厚を略3 μmとした。このカーボン膜2はsp²構造のカーボン2a中にsp³構造のカーボン3が点在する膜をしている。その後、図7(c)に示すように、カーボン膜2の表面を水素プラズマ処理にさらした。この際sp³構造のカーボン3がマスクとなり、sp²構造のカーボン2aが選択的にエッチングされ針状の突起構造となる。これはsp³構造がsp²構造と比較して、結合力が強いために選択エッチングが発生するからである。エッチング過程において水素プラズマがカーボン膜2にダメージを与える条件となるように設定することにより、カーボン膜2の表面、及び針状の突起構造の表面にはアモルファスカーボン膜、あるいはsp²構造を含むカーボン膜からなる表面電導膜9が形成される。次に、図7(d)に示すように、絶縁膜4とゲート電極5とを選択的に形成する。絶縁膜4はカーボン膜2とゲート電極5とを電氣的に分離する絶縁材料であり主に酸化膜等で形成される。ゲート電極5はカーボン膜2より電子を引き出すための電極であり、金属薄膜で構成される。この実施例ではカーボン膜2の針状の突起構造はカーボン膜2を土台に残した形状を示しているが、図6(d)に示すように基板電極1から直接に針状の突起構造を形成しても構わない。

【0046】次に、この発明の第7の実施の形態の電界放出型冷陰極素子の動作について、図7(d)を用いて詳細に説明する。本実施例の電界放出型冷陰極素子を動作させるためには基板電極1に負バイアスあるいはゲート電極5に正バイアスを印加する。すると表面が針状の突起構造となったカーボン膜2の先端部には電界集中が発生し、かつ針状突起部分表面が上面電導膜9で覆われているため、基板からの電子の供給が容易となり、基板電極1あるいはゲート電極5に印加する電圧を低くすることが可能となる。

【0047】次に、この発明の第8の実施の形態について説明する。図8(d)はこの発明の第8の実施の形態を示す電界放出型冷陰極素子の断面図である。基板電極1は下部電極で半導体物質、あるいは導体であれば何でもよく、例としてSi、Mo、Fe、Ni、Pt等があげられる。このカーボン膜2は電子を放出するカソード材料であり、このカーボン膜2はsp²構造のカーボン2aとsp³構造のカーボンとから構成されている。またこのカーボン膜2の表面は針状の突起構造をしている。表面電導膜9はsp²構造を含むカーボン膜であり、カーボン膜2と比較して電導性が高くその厚みは略10nm以下、表面の抵抗率は略10⁵Ωcm以下である。表面電導膜9は電子供給の経路の一部であるためその抵抗が低い方が好ましく、略10⁵Ωcm以下であることが好ましい。したがって、sp³構造のカーボン膜よりもアモルファスカーボン膜の方が望ましく、さらには低抵抗のsp²構造のカーボン膜の方が望ましい。絶縁膜4はカーボン膜2とゲート電極5を電気的に分離する絶縁材料であり主に酸化膜等で形成される。ゲート電極5はカーボン膜2により電子を引き出すための電極であり、金属薄膜で構成される。支持基板10は電界放出型冷陰極素子の基体となる部分で、ガラス、プラスチック、セラミック材料等の絶縁材料で形成される。

【0048】図8はこの発明の第8の実施の形態の製造工程を示す断面図である。図8(a)に示すように、支持基板10にはガラスを用いてこの上に、スパッタ法により基板電極1となるMoを堆積させた。次に図8

(b)に示すように、この基板電極1上にCVD法、又はスパッタ法によりカーボン膜2を成膜する。本実施例ではダイヤモンドライクカーボン膜を基板電極1上に冷陰極材料として成膜し、このときの膜厚を略3μmとした。このカーボン膜2はsp²構造のカーボン2a中にsp³構造のカーボン3が点在する膜をしている。その後、図8(c)に示すように、絶縁膜4となる酸化膜とゲート電極5となる金属膜を堆積させた後、リソグラフィ工程によって、絶縁膜4とゲート電極5を任意の形状に加工する。その後、図8(d)に示すように、冷陰極材料2の表面を水素プラズマにさらした。この際sp³構造のカーボン3がマスクとなり、sp²構造のカーボン2aが選択的にエッチングされ針状の突起構造とな

る。またエッチング過程において水素プラズマがカーボン膜2にダメージを与える条件となるように設定することにより、カーボン膜2の表面、及び針状の突起構造の表面にはsp²構造を含むカーボン膜からなる表面電導膜9が形成される。

【0049】次に、この発明の第8の実施の形態の電界放出型冷陰極素子の動作について、図8(d)を用いて詳細に説明する。本実施例の電界放出型冷陰極素子を動作させるためには基板電極1に負バイアスあるいはゲート電極5に正バイアスを印加する。すると表面が針状の突起構造となったカーボン膜2の先端部には電界集中が発生し、かつ針状突起部分が基板電極1に到達しているため、基板からの電子の供給が容易となり、基板電極1あるいはゲート電極4に印加する電圧を低くすることが可能となる。

【0050】

【発明の効果】以上説明したようにこの発明の電界放出型冷陰極は、低電圧で高エミッション電流特性を容易に実現できる効果がある。

【0051】これは、カーボン膜よりなるエミッタを複数の先端が先鋭な針状形状とすることにより、エミッタ先端への電界強度が高くなり、かつ、エミッションポイントが多く形成することができるからである。

【0052】さらには、エミッション性の高いダイヤモンド膜つまりsp³構造のカーボンと導電性の高いグラファイト膜つまりsp²構造のカーボン膜が複合化されたカーボン膜をエミッタ材料として用いることにより、導電性が高くかつエミッション特性も高くなる。

【0053】さらに、エミッタ先端をsp³構造のカーボン膜を配置することにより、エミッション特性はさらに高くすることができる効果がある。

【0054】また、この発明によれば、高エミッション電流特性を容易に実現できる電界放出型冷陰極の製造方法を提供できる。これはカーボン膜を水素中でプラズマ処理を行うことにより、容易に先鋭な針状のエミッタを同時に複数個形成することが可能となるからである。

【0055】特に、カーボン膜中あるいは表面に水素プラズマの際にエッチング速度の異なる材料を混在させることにより、カーボン膜がエッチングされる際に、エッチング速度の遅い材料がマスクとなり自己整合的に針状のエミッタを形成することが可能となる効果がある。

【0056】また、カーボン膜成膜時に水素プラズマ処理でエッチングされる速度の遅いsp²構造のカーボンとエッチング速度の遅いカーボン膜を同時に形成することにより同じ成膜装置でカーボン膜の形成とエミッタ形成のマスク材を形成することも可能となる。

【0057】特に、sp³構造、あるいはsp³を含むカーボン膜を、水素プラズマによって処理を行うことにより、冷陰極材料の表面をリソグラフィ技術を用いることとなる微細加工できる効果がある。その理由は、微小欠

陥や不純物あるいはsp2構造部分が選択的にエッチングされ、sp3構造の部分がマスクとなり針状の突起構造を形成するからである。

【0058】さらには、エミッション特性の高いsp3構造のカーボンがエミッタ先端に自己整合的に形成できるために、エミッション特性の向上も同時に実現できる効果もある。

【0059】特に、sp3あるいはsp3構造を含むカーボン膜の表面形状を針状の突起構造とすることにより、低電界で高電流特性を実現できる効果がある。その理由は、冷陰極材料表面と針状の突起構造とすることにより、電界集中の効果が高まるためである。

【0060】また、水素プラズマ処理をECRプラズマで行うことにより高いプラズマ性を得ることが可能となり、容易に先鋭な針状のエミッタを形成することが可能となる。

【0061】さらには、針状の突起構造の形成時、水素プラズマによるダメージによって針状構造表面がアモルファスカーボン膜、あるいはsp2構造の膜で覆うことにより、高電流の電子放出を実現できる効果がある。その理由は、sp2構造の膜の針状構造先端への電子供給が容易になるためである。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の第1の実施の形態の電界放出型冷陰極及びその製造工程の実施例を示す模式的断面図である。

【図2】この発明の第2の実施の形態の電界放出型冷陰極及びその製造工程の実施例を示す模式的断面図である。

【図3】この発明の第3の実施の形態の電界放出型冷陰極及びその製造工程の実施例を示す模式的断面図であ

る。

【図4】この発明の第4の実施の形態の電界放出型冷陰極の模式的断面図である。

【図5】この発明の第5の実施の形態の電界放出型冷陰極及びその製造工程の実施例を示す模式的断面図である。

【図6】この発明の第6の実施の形態の電界放出型冷陰極及びその製造工程の実施例を示す模式的断面図である。

【図7】この発明の第7の実施の形態の電界放出型冷陰極及びその製造工程の実施例を示す模式的断面図である。

【図8】この発明の第8の実施の形態の電界放出型冷陰極の模式的断面図である。

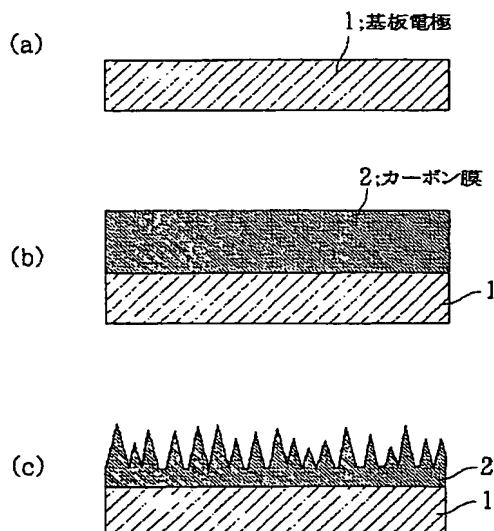
【図9】従来の電界放出型冷陰極及びその製造工程を示す模式的断面図である。

【図10】この発明の第1の実施の形態により得られたECRプラズマ処理によって針状の突起構造が形成されたカーボン膜の写真である。

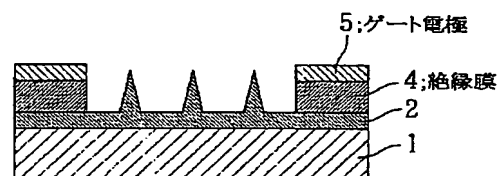
【符号の説明】

- | | |
|----|------------|
| 1 | 基板電極 |
| 2 | カーボン膜 |
| 2a | sp2構造のカーボン |
| 3 | sp3構造のカーボン |
| 4 | 絶縁膜 |
| 5 | ゲート電極 |
| 6 | ダイヤモンド |
| 7 | アルミニウム層 |
| 8 | 導電性材料 |
| 9 | 表面電導膜 |
| 10 | 支持基板 |

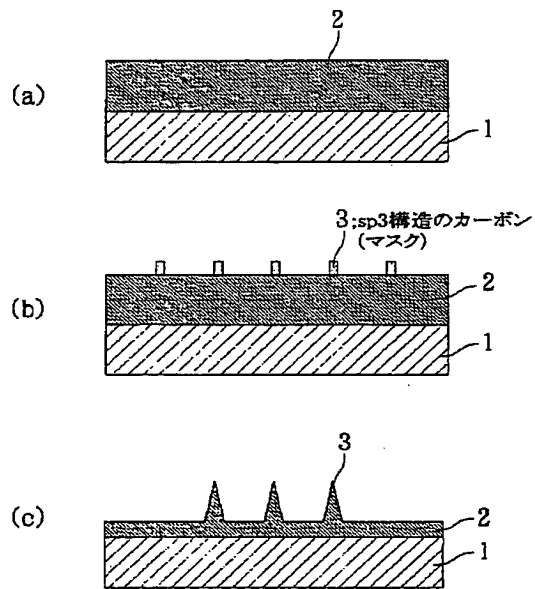
【図1】



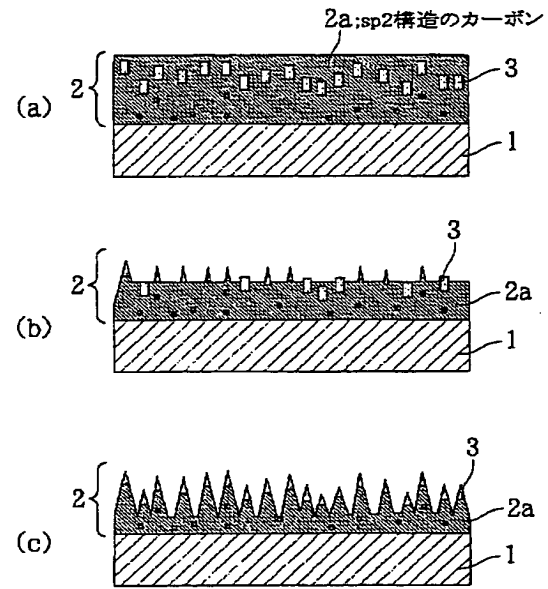
【図4】



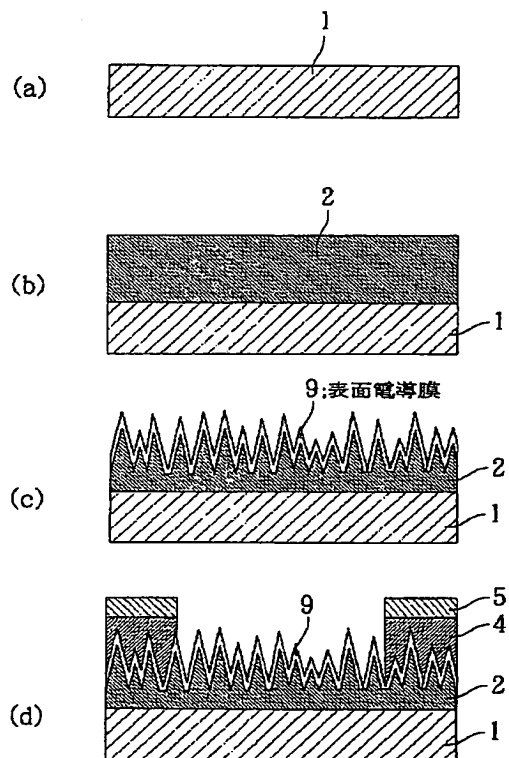
【図2】



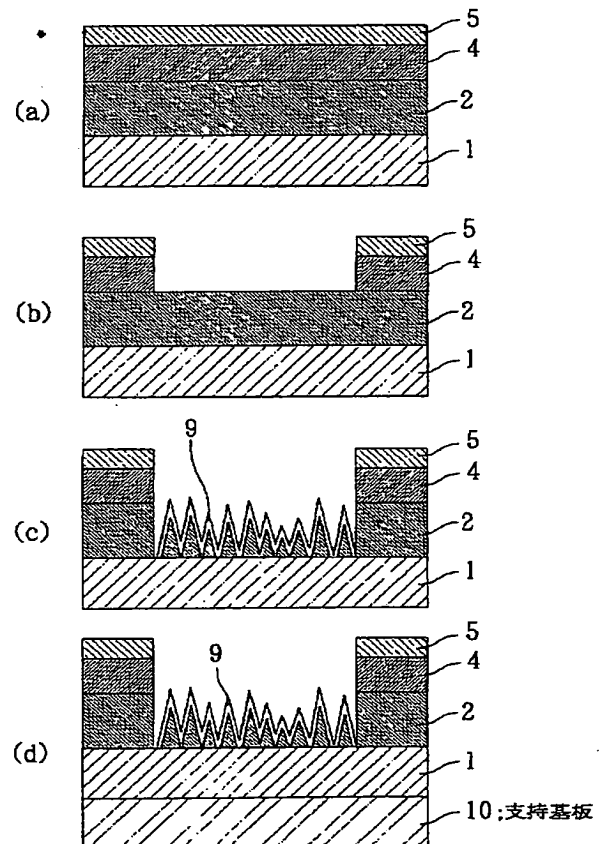
【図3】



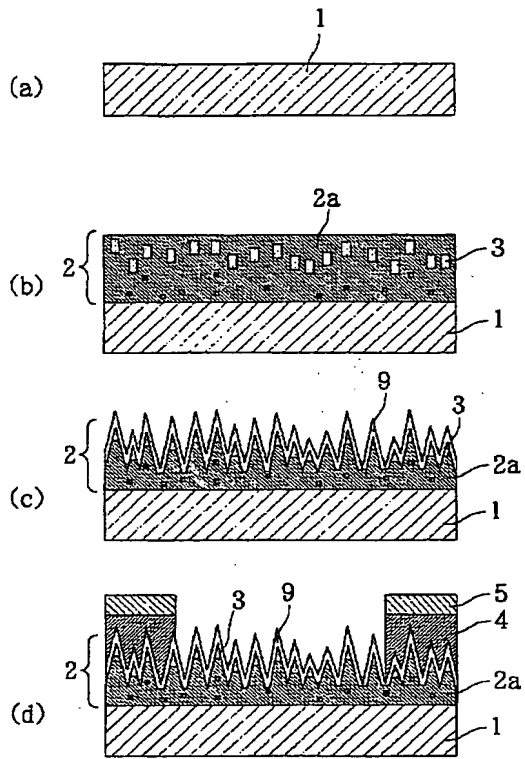
【図5】



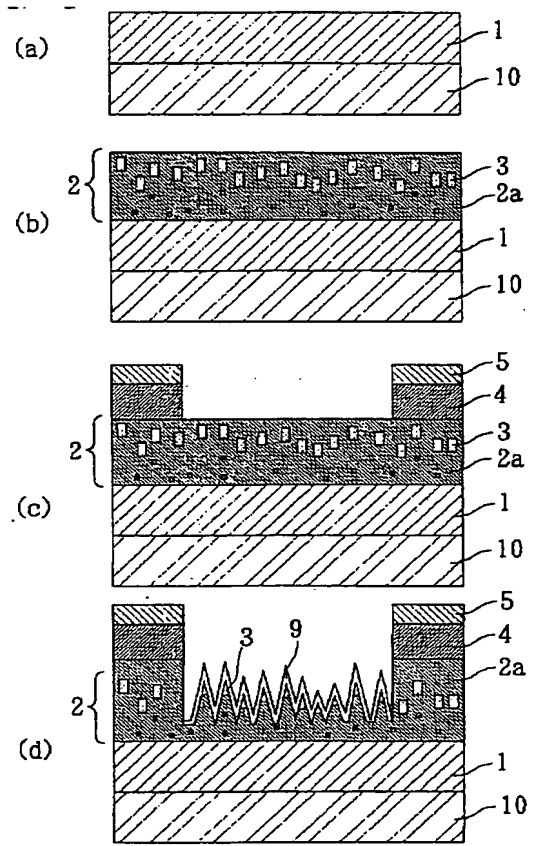
【図6】



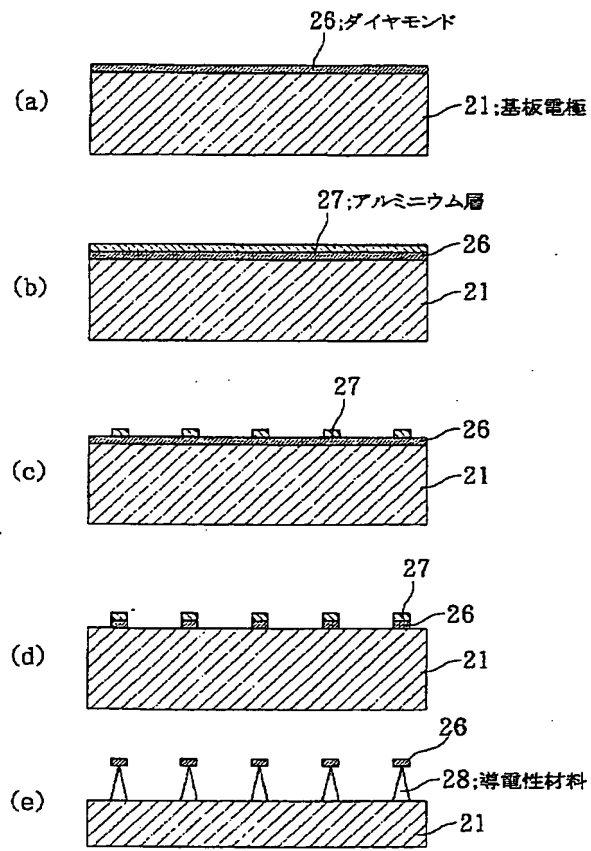
【図7】



【図8】

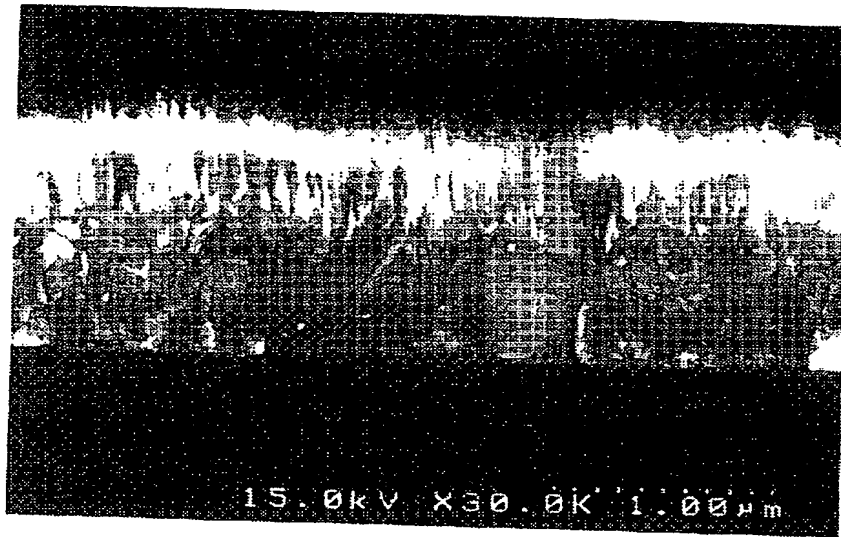


【図9】



【図10】

【図10】 図面代用写真



フロントページの続き

(72)発明者 馬場 和宏
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株
式会社内

(72)発明者 吉木 政行
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株
式会社内